# Elektrolysen von Mischungen fettsaurer Salze mit Nitrat

Verkürzte Fassung der

## Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Fritz Metz
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1936

# Elektrolysen von Mischungen fettsaurer Salze mit Nitrat

Verkürzte Fassung der

## Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Fritz Metz
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1936

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 26. Mai 1936.

Prof. Dr. *A. L. Bernoulli*,
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Herrn *Fritz Metz* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 26. Mai 1936 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

*Elektrolysen von Mischungen fettsaurer Salze mit Nitrat*

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Chemischen Institut (Anorganische Anstalt) der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XVIII, Fasciculus Quartus, Volumen XIX, Fasciculus Tertius und Quartus.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT

## Elektrolyse von Nitrat-Acetat-Gemischen.

### 1. *Einleitung.*

Im Anschluss an die Untersuchungen über die Elektrolyse von Mischungen von Propionaten und Nitraten[1]) prüften wir das Verhalten einer Mischung von Acetaten und Nitraten an der Anode, und erhielten Methyl-nitrat, ganz analog, wie aus dem Propionat-Nitrat-Gemisch Äthyl-nitrat entstanden war. Wir fanden keine dem Äthylenglykol-dinitrat, dem n-Butyl-nitrat oder dem Tetramethylenglykol-dinitrat entsprechenden Stoffe. Dafür trat aber als neuartiges Elektrolysenprodukt Nitromethan auf, ein Nitrokörper der Fettreihe, womit das Ziel, das sich *W. v. Miller* und *Hans Hofer*[2]) seinerzeit bei der Elektrolyse von Mischungen von Propionat und Nitrit gesteckt hatten, erreicht worden ist. Für die Aufklärung des verwickelten Reaktionsverlaufs bei den Propionat-Nitrat-Gemischen, die wir unter anderem von der Heranziehung der Essigsäure erhofft hatten, haben diese Versuche somit nichts beigetragen. Dagegen ist mit der Bildung des Nitromethans ein neues Problem aufgetaucht.

### 2. *Elektrolyse von Nitrat-Acetat-Gemischen.*

Auf Grund von Vorversuchen hat sich folgende Anordnung als geeignet herausgestellt. Der Elektrolysierapparat baut sich auf aus einer Tonzelle als Anodenraum, mit einem Platinblech von 54 $cm^2$ Gesamtoberfläche; in die Zelle kommen 160 $cm^3$ einer Mischung aus gleichen Volumina kaltgesättigter Natriumacetatlösung (1260 g $NaC_2H_3O_2$ + 3 $H_2O$ im Liter = 9,26-n.) und 3,5-n. Natriumnitratlösung, wozu 40 $cm^3$ Eisessig gesetzt werden. Die Anodenflüssigkeit (200 $cm^3$) ist also ca. 3,7-n. an Natriumacetat, ca. 1,4-n. an Natriumnitrat und ca. 3,2-n. an Essigsäure. Im Kathodenraum steht eine Kupferkathode in 2-n. Natriumacetatlösung, welch' letztere nach jeder Elektrolyse erneuert werden muss, weil sie stark alkalisch wird. Die Stromstärke beträgt 7 Amp., die anodische Stromdichte 0,130 Amp./$cm^2$. Nach dem Durchsenden von 14 Amp.-Stunden ist der Anolyt schwach gelb gefärbt und riecht süsslich-ätherisch; beim Erhitzen der Lösung geht mit den ersten Anteilen des Destillats ein Öl über, das sich unter dem Wasser ansammelt und dessen Volumen bei jedem Versuch etwa 1,8 $cm^3$ ausmacht.

Das in einer Versuchsreihe angesammelte Rohöl, etwa 155 g, wurde durch Schütteln mit Natriumbicarbonatlösung von Essigsäure befreit, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, und das so gereinigte Öl (140 g) der fraktionierten Destillation an einer *Widmer*-Kolonne unterworfen, wobei zuerst im Wasserbad erhitzt wurde:

[1]) *Fr. Fichter, Walter Siegrist* und *Hans Buess*, Helv. **18**, 18 (1935).
[2]) B. **28**, 2430, 2437 (1895).

1) Sdp. 58—62°, 2,5 g; 2) Sdp. 62—64°, 3,0 g; 3) 64—68°, 104 g; 4) 68—70°, 10 g; 5) 70—72°, 7,5 g; 6) bei Wasserbadtemperatur nicht flüchtig, 11,5 g.

Nach zweimal wiederholter langsamer Fraktionierung erhielten wir zwei Hauptfraktionen, A, 111,5 g vom Sdp. 64—66° (Methylnitrat), und B, 8,5 g vom Sdp. $_{730\,mm}$ 100—101° (Nitromethan).

### 3. *Methyl-nitrat.*

Die Fraktion A zeigte wohl den Siedepunkt des Methyl-nitrats[1]), doch entsprach die Dichte $d_{20°}^{19°}$ 1,1622 nicht ganz den Literaturangaben (1,2167 bei 15°, 1,2032 bei 25° [1])).

Es lag darum die Vermutung nahe, bei der Elektrolyse sei trotz der Anwesenheit freier Essigsäure nach der Reaktion von *J. Hofer* und *W. Moest*[2]) Methylalkohol entstanden, dessen Sdp. $_{760\,mm}$ 64,56°[3]) mit dem des Methyl-nitrats zusammenfällt, während das spez. Gew. bei 15° nur 0,79647 beträgt. Allein das Ausschütteln mit Wasser oder die Behandlung mit geschmolzenem Calciumchlorid verbesserte das spezifische Gewicht nicht.

So kamen wir zum Schluss, dem Methyl-nitrat sei ein gewisser Anteil der zweiten Fraktion, des Nitromethans, beigemengt, dessen spez. Gew. bei 20° 1,1382 beträgt. In der Tat liess sich Nitromethan in der Fraktion A qualitativ nach *C. D. Manzoff*[4]) durch die Rotfärbung beim Erwärmen mit Ammoniak und einer Spur Vanillin nachweisen. Um es zu entfernen, wurde die Fraktion A sechsmal mit je 20 cm³ 2-n. Natronlauge durchgeschüttelt, bis dass die alkalische Schicht keine Nitrolsäure-Reaktion mehr gab, zum Schluss mit Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Das so gereinigte Methyl-nitrat siedete nun bei 64,5—65° (740 mm) und zeigte $d_{20°}^{23°}$ 1,2059; es besass alle Eigenschaften dieser Verbindung, explodierte beim Überhitzen der Dämpfe, und gab mit *Devarda*'scher Legierung Ammoniak.

0,1207; 0,0846 g Subst. gaben im Nitrometer 39,0; 27,5 cm³ NO (21°, 735 mm; 22°,735 mm)
0,1783; 0,2943 g Subst. gaben 0,5307; 0,8910 g AgJ (*Zeisel*).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $CH_3O_3N$ | Ber. N 18,18 | $O \cdot CH_3$ 40,27% | |
| | Gef. „ 18,15; 18,20 | „ 39,32; 39,99% | |

### 4. *Nitromethan.*

Die Fraktion B zeigte sämtliche Eigenschaften des Nitromethans; Sdp. $_{730\,mm}$ 100—101°; $d_{20°}^{22°}$ 1,1356[5]); die wässrige Lösung reagiert schwach sauer. Verdünnte Natronlauge löst das Öl auf; die Rotfärbung nach *Manzoff* (s. o.) ist intensiv.

4,330; 4,205 mg Subst. gaben 3,245; 3,160 mg $CO_2$ und 1,840; 1,800 mg $H_2O$[6])
4,880; 3,570 mg Subst. gaben 0,9114; 0,6643 cm³ $N_2$ (23°, 708 mm; 23°, 706 mm[7]))

| | | | |
|---|---|---|---|
| $CH_3O_2N$ | Ber. C 19,66 | H 4,95 | N 22,95% |
| | Gef. „ 20,43; 20,49 | „ 4,75; 4,79 | „ 20,13; 19,93% |

[1]) *Perkin*, Soc. **55**, 682 (1889), Sdp. 65° (korr.).
[2]) A. **323**, 284 (1902).
[3]) *J. Gyr*, B. **41**, 4326 (1908).
[4]) Z. Nahr. Genussm. **27**, 469 (1914).
[5]) *Perkin*, Soc. **55**, 687 (1889), $d_{25°}^{25°}$ 1,1330.
[6]) Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung im Stickstoffstrom.
[7]) Stickstoffbestimmung unter Zusatz von chemisch reinem Naphtalin.

Die Mikroanalysen befriedigen nicht ganz; trotzdem dürfte nach Analyse und Reaktionen von Fraktion B kein Zweifel obwalten, dass Nitromethan vorliegt, dem vielleicht ein kohlenstoffreicherer Begleiter beigemengt ist[1]). Durch *Devarda*'sche Legierung wurde das Nitromethan in alkalischer Lösung zu Methylamin reduziert, das abdestilliert und durch Einleiten der Dämpfe in eine Lösung von Pikrinsäure in Essigester in das Pikrat verwandelt wurde. Dasselbe zeigte nach dem Umkrystallisieren den Smp. 210°[2]).

4,520; 4,490 mg Subst. gaben 5,405; 5,355 mg $CO_2$ und 1,355; 1,315 mg $H_2O$
4,700; 4,270 mg Subst. gaben 0,9237; 0,8428 cm³ $N_2$ (21°, 716 mm; 22°, 716 mm)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_7H_8O_7N_4$ | Ber. C 32,30 | H 3,10 | N 21,54% |
| | Gef. „ 32,60; 32,52 | „ 3,28; 3,27 | „ 21,50; 21,52% |

### 5. *Besprechung der Ergebnisse.*

Die Bildung von Methyl-nitrat als Hauptprodukt der Elektrolyse einer Acetat-Nitrat-Mischung entspricht vollkommen der Bildung von Äthyl-nitrat bei der analogen Elektrolyse einer Mischung von Propionat und Nitrat, und ist auch analog zu erklären, indem der auf dem Wege über Di-acetyl-peroxyd und Acet-persäure entstehende Methylalkohol mit Salpetersäure verestert wird. Diese Bildungsweise wurde vor kurzem[3]) beim Propionat durch die Reaktion zwischen Di-propionyl-peroxyd und Salpetersäure chemisch parallelisiert. Für die Annahme, dass bei der Acetat-Nitrat-Elektrolyse intermediär Methylalkohol auftritt, spricht der bei der Aufarbeitung beobachtete Geruch nach Formaldehyd.

Wir fanden bis jetzt bei der Acetat-Nitrat-Elektrolyse keine synthetischen Produkte; man hätte in Analogie mit der Propionat-Nitrat-Elektrolyse Äthyl-nitrat und Äthylenglykol-dinitrat erwarten dürfen.

Die Bildung des Nitromethans, von dem ungefähr $^1/_7$ bis $^1/_{10}$ soviel entsteht wie von Methyl-nitrat, ist schwerer zu erklären. Eine Bruttogleichung

$$CH_3 \cdot COONa + NaNO_3 = CH_3 \cdot NO_2 + Na_2CO_3$$

zeigt, dass kein Oxydationsvorgang vorliegt. Die Entladung von $CH_3 \cdot COO'$ und $NO_3'$ kann aber auch nicht zu $CH_3 \cdot NO_2$ führen. Die Rolle des elektrischen Stroms bei dieser Reaktion ist nicht durchsichtig[4]). Man muss vielleicht annehmen, es bilde sich zunächst aus Essigsäure und Salpetersäure unter dem irgendwie aktivierenden Einfluss der Anode Nitro-essigsäure und diese zerfalle in bekannter Weise in Nitromethan und Kohlendioxyd. Zur Prüfung einer derartigen Hypothese werden wir weitere Versuche anstellen.

---

[1]) darauf deutet auch eine allerdings nur einmal gemachte Beobachtung eines höher, bei 280° schmelzenden Pikrats aus dem Reduktionsprodukt.

[2]) Die Literaturangaben über den Schmelzpunkt des Methylamin-pikrats widersprechen sich: Smp. 207°, *Delépine*, Ann. chim. [7] **8**, 461 (1896); Smp. 215° *Ristenpart*, B. **29**, 2530 (1896).

[3]) *Fr. Fichter* und *Hans Buess*, Helv. **18**, 549 (1935).

[4]) Vgl. die Bildung von Nitro-äthan aus Di-propionyl-peroxyd und Salpetersäure, Helv. **18**, 552 (1935).

*

## Elektrolyse von Mischungen von n-Butyraten mit Nitraten.

### *1. Einleitung.*

In weiterer Verfolgung der durch Elektrolyse von Gemischen fettsaurer Salze mit Nitraten erzielten Synthesen[1]) unterwarfen wir die n-Buttersäure dieser Reaktion, und haben dabei eine frühere Schlussfolgerung bestätigt gefunden, dass nämlich die Bildung von Alkoholen bzw. der entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe ein wichtiges Glied in der Reihe der Reaktionen vorstellt. Darum verhalten sich die Acetate so verschieden von den Propionaten, weil bei den ersteren wohl Methylalkohol, aber kein ungesättigter Kohlenwasserstoff in irgend beträchtlicher Menge auftritt, während bei den letzteren die Äthylenbildung die Hauptreaktion ausmacht.

Es ist nun auch gelungen, die Bildung eines Nitrokohlenwasserstoffs, des Nitropropans, in kleiner Menge nachzuweisen, während die Isolierung des Nitro-äthans aus der Propionat-Nitrat-Elektrolyse nicht geglückt war. Die Entstehung der Nitrokörper, die bei der Elektrolyse von Nitrat-Acetat-Gemischen zu einer ansehnlichen Ausbeute an Nitromethan führt, erfolgt offenbar auf Grund einer anderen Reaktionsweise der Salpetersäure als die Bildung der Alkyl-nitrate und Alken-dinitrate.

### *2. Die Elektrolyse.*

Zur Elektrolyse diente ein Apparat mit zwei ineinander gesteckten Tondiaphragmen. Das innerste derselben enthielt 150 $cm^3$ Anolyt, der aus einer Lösung von 352 g n-Buttersäure, 160 g Natriumhydroxyd und 170 g Natriumnitrat im Liter hergestellt und in Bezug auf Butyrat 4-n., in Bezug auf Nitrat 2-n. war. Den 150 $cm^3$ Anolyt wurden 20 g Kaliumbicarbonat zugesetzt, um das Sauerwerden der Lösung und damit die Ausscheidung von Buttersäure zu verhindern. Im Anodenraum hingen 2 Platinblechanoden mit je 12 $cm^2$ einseitiger Oberfläche; ausserdem sorgte eine wasserdurchflossene Glasrohrschlange für Kühlung, und ein Glasrührer für dauernde Durchmischung. Der Zwischenraum zwischen den beiden Tonzellen war beschickt mit 200 $cm^3$ einer Mischung von Natriumnitrat und Natriumcarbonat, die an beiden Salzen 2-n. war. Im äussersten Raum befand sich 2-n. Natriumcarbonatlösung, in welcher eine kupferne Kühlschlange als Kathode stand. Die Stromstärke betrug 4 Amp., die anodische Stromdichte 0,166 Amp./$cm^2$, die Temperatur im Anodenraum 18—20°.

Am Schluss der Elektrolyse, nach dem Durchsenden von 30 Amp.-Stdn., wurde die Ölschicht im Anodenraum abgehoben und durch Schütteln mit Kaliumbicarbonatlösung von Buttersäure befreit. Die Ausbeute an neutralem Rohöl erreichte 24 g nach 30 Amp.-Stdn.; dazu kommt noch ca. 1 g Rohöl, das dem alkalischen Elektrolyten durch

[1]) Helv. **18**, 18, 549, 1005 (1935).

Äther entzogen wird. Von den 52.8 g Buttersäure, die in 150 cm³ Anolyt stecken, ist annäherungsweise die Hälfte noch vorhanden.

Bei der Rückgewinnung der Buttersäure stellte es sich heraus, dass die Säure, deren Reinheit vor der Verwendung kontrolliert worden war, niedriger siedende Anteile enthielt. Mit Hilfe der von *Haberland*[1]) beschriebenen Methode der Abscheidung als basisches Bleisalz liess sich aus dem durch fraktionierte Destillation an der *Widmer*-Kolonne erhaltenen Säuregemisch Propionsäure (2,5 g) vom Sdp.$_{740\text{ mm}}$ 138—140° abtrennen.

0,5703 g Subst. verbrauchten 15,4 cm³ 0,5-n. NaOH
$C_3H_6O_2$ Äquiv.Gew. Ber. 74,047 Gef. 74,07

Die nicht als basisches Bleisalz fällbare Fraktion vom Sdp.$_{735\text{ mm}}$ 116—118° war Essigsäure (1,5 g).

0,7483 g Subst. verbrauchten 25,0 cm³ 0,5-n. NaOH
$C_2H_4O_2$ Äquiv.-Gew. Ber. 60,03 Gef. 59,86

Die Bildung der beiden niedrigen Homologen beweist, dass an der Anode bei Gegenwart der Nitrate unter anderem ein oxydativer Abbau der Buttersäure stattfindet. Es wurde bereits bei früheren Gelegenheiten[2]) gezeigt, dass Salpetersäure im Anodenraum die oxydative Zerstörung der organischen Verbindungen befördert.

### *3. Die fraktionierte Destillation des Rohöls.*

Wir hatten bei der Untersuchung des aus den Propionat-Nitrat-Elektrolysen entstandenen Estergemisches die Erfahrung gemacht, dass eine Trennung durch fraktionierte Destillation nur unvollkommen gelingt; die wiederholte Destillation ist auch nicht gefahrlos, weil die organischen Nitrate bei höherer Temperatur explodieren. Ohne uns einer Täuschung hinzugeben über die Wirksamkeit einer derartigen Trennung haben wir doch das Rohöl einer gründlichen Fraktionierung unterworfen, wobei durch Wahl des Drucks dafür gesorgt wurde, dass die Siedetemperatur nie über 135° stieg. Bei den niedrig siedenden Anteilen wurde durch wirksame Kühlung der Vorlagen mit Kältemischungen die Verluste möglichst vermieden. Die einzelnen Fraktionen wurden qualitativ auf Nitrokörper und im *Lunge*'schen Nitrometer auf Salpetersäure-ester geprüft, und schliesslich durch Reduktions- und Verseifungsversuche ihre Zusammensetzung ermittelt. Die vorgängige fraktionierte Destillation ist aber unentbehrlich, um die zahlreichen Stoffe in einige Hauptanteile zu scheiden.

Bei einer ersten Aufarbeitung wurden 15 Fraktionen getrennt, beginnend mit einem Sdp. ca. 50° bei gewöhnlichem Druck, bis hinauf zum Sdp.$_{3\text{ mm}}$ 117—120°; der nitrometrisch ermittelte Stickstoffgehalt betrug im Minimum 0,42% (Sdp. 137—140°), im Maximum 9,99% (Sdp.$_{3\text{ mm}}$ 117—120°); primäre Nitrokörper waren in den niedersten Fraktionen vertreten, am stärksten bei der vom Sdp. 128—131°.

Bei einer späteren Bearbeitung von ca. 300 g Rohöl wurde die Zahl der Fraktionen vermindert auf sieben, nämlich: I. Sdp.$_{750\text{ mm}}$ 50—60°, 38 g; II. Sdp.$_{750\text{ mm}}$ 102—114°, 48 g; III. Sdp.$_{750\text{ mm}}$ 114—130°, 56 g; IV. Sdp.$_{100\text{ mm}}$ 90—115°, 68 g; V. Sdp.$_{12\text{ mm}}$ 93—105°, 39 g; VI. Sdp.$_{6\text{ mm}}$ 105—120°, 25 g; VII. Rückstand, 26 g.

---

[1]) Z. anal. Ch. **38**, 218 (1899).

[2]) *Fr. Fichter* und *Gérald Bonhôte*, Helv. **3**, 401 (1920); *Fr. Fichter* und *Ernst Plüss*, Helv. **15**, 241 (1932).

### 4. *Der Nitrokörper.*

Um ihn zu isolieren, wurde das Rohöl nach Abtrennung der niedrigst siedenden Fraktion mit 2-n. Natronlauge in der Kälte durchgeschüttelt und das aus der gelbbraunen alkalischen Lösung durch Wiederansäuern gewonnene Öl (wenige Tropfen) mit Zinkstaub in schwefelsaurer Lösung reduziert. Nach dem Versetzen mit überschüssiger 50-proz. Natronlauge wurde das entstandene Basengemisch mit Wasserdampf übergetrieben und in Salzsäure aufgefangen. Die eingedampfte Lösung gab neben Ammoniumchlorid das in Alkohol lösliche und zerfliessende Chlorid einer organischen Base, das nach wiederholtem Umlösen sich durch seinen Smp. 150—155° und durch seinen Chlorgehalt als n-Propylammoniumchlorid erwies (Schmelzpunkt des n-Propylammoniumchlorids 157—158°, *Curtius* und *Göbel*)[1]).

0,0296 g verbrauchten nach *Mohr* 3,25 cm³ 0,1-n. $AgNO_3$
$C_3H_{10}NCl$ Ber. Cl 37,11 Gef. Cl 38,9%

Da der Nitrokörper die Reaktionen primärer Nitrokörper zeigte, so kann es sich nur um α-Nitropropan, $CH_3—CH_2—CH_2NO_2$ und um n-Propylammoniumchlorid handeln; der Schmelzpunkt des Chlorids ist nicht beweisend, da Isopropylammoniumchlorid fast gleich hoch schmilzt, 153—155°, *Skraup* und *Wiegmann*[2]).

### 5. *n-Hexan (Fraktion I).*

Ungehindert durch das Natriumnitrat verläuft bei der Elektrolyse des n-Butyrat-Nitrat-Gemisches an einem kleinen Teil des Butyrats die *Kolbe*'sche Kohlenwasserstoffsynthese, deren Produkt, das n-Hexan, sich in der niedersten Fraktion vom Sdp. 50—60° findet, neben Isopropyl-nitrat. Zur Reinigung wurde die Fraktion mit konz. Schwefelsäure unter häufigem Schütteln am Rückfluss erwärmt; das unverändert gebliebene Öl, 4 g aus 320 g Rohöl, war nun stickstoffrei, ging von 68—69° über, und zeigte das spez. Gew. $d_{19°}^{19°}$ 0,6616 (n-Hexan, Sdp.$_{744\,mm}$ 68,4—68,8°, $d_{4°}^{20°}$ 0,6603, *Brühl*[3])).

0,2688 g Subst. gaben nach *V. Meyer* 73,5 cm³ Dampf (18°, 745 mm)
$C_6H_{14}$ Mol.-Gew. Ber. 86,109 Gef. 90,1

### 6. *Fraktion II.*

Sdp.$_{745\,mm}$ 102—114°; $d_{19°}^{19°}$ 0,9966

0,1953 g Subst. gaben im Nitrometer 17,0 cm³ NO (20°, 745 mm)
Gef. N 4,97%.

Die Fraktion ist ein Gemisch von Isopropyl-n-butyrat und Isopropyl-nitrat. 48 g der Substanz wurden mit Zinkstaub und Schwefelsäure am Rückflusskühler reduziert und dann mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat schieden sich 7 g unverseiftes Isopropyl-n-butyrat ab; Sdp.$_{750\,mm}$ 127—128°; $d_{20°}^{20°}$ 0,8565. *Silva*[4]) gibt für diesen Ester an Sdp. 128°, spez. Gew. (13°) 0,8652.

Nach dem Abheben der Esterschicht wurden durch Kaliumcarbonat 15 g Isopropylalkohol ausgesalzen; er zeigte nach dem Trocknen über Calciumoxyd den Sdp.$_{735\,mm}$ 81—82° und $d_{19°}^{19°}$ 0,7890. *Atkins* und *Wallace*[5]) geben an: Sdp.$_{760\,mm}$ 80,7—81,4° $d_{4°}^{11,8°}$ 0,80847. Dass kein n-Propylalkohol (Sdp.$_{760\,mm}$ 97,4°) vorliegt, ergibt sich aus dem p-Nitrobenzoat, das bei 110° schmilzt (*Buchner* und *Meisen-*

[1]) J. pr. [2] **37**, 163 (1888).
[2]) M. **10**, 112 (1889).
[3]) A. **200**, 184 (1875).
[4]) A. **153**, 135 (1870).
[5]) Soc. **103**, 1471 (1913).

*heimer*[1]), Smp. 110°); n-Propyl-p-nitrobenzoat schmilzt bei 35°, *Fritsche & Co.*[2]).

5,400; 3,970 mg Subst. gaben 0,3533; 0,2553 cm³ $N_2$ (13°, 715 mm)
$C_{10}H_{11}O_4N$ Ber. N 6,70 Gef. N 7,35; 7,22%

Weiter konnten aus dem sauren Destillat 10 g Säure isoliert werden, die sich durch den Sdp.$_{735\,mm}$ 159—161°, durch den Smp. — 5° bis — 3° und durch den Geruch als n-Buttersäure zu erkennen gaben.

Aus allen diesen Befunden geht hervor, dass Fraktion II ein Gemisch von Isopropyl-n-butyrat und Isopropyl-nitrat ist; das letztere siedet nach *Silva*[3]) bei 101—102° und hat das spez. Gew. 1,036 bei 19°. Seine Gegenwart bedingt das gegenüber dem Isopropyl-n-butyrat erhöhte spez. Gewicht der Fraktion II; der nitrometrische Stickstoffgehalt deutet auf ein Mischungsverhältnis von 1 Isopropylnitrat auf 2,6 Isopropyl-n-butyrat, während dem gefundenen spez. Gewicht gerade umgekehrt ein Mischungsverhältnis von 3 Isopropylnitrat auf 1 Isopropyl-n-butyrat entsprechen würde. Vermutlich ist der Nitrometerwert zu niedrig, denn diese Bestimmungen geben ungenügende Resultate, sobald das organische Nitrat durch stickstoffreie organische Stoffe verdünnt ist.

### 7. *Fraktion III.*

Sdp.$_{750\,mm}$ 114—130°; $d_{20°}^{18°}$ 0,9218
0,2278 g Subst. gaben im Nitrometer 4,3 cm³ NO (20°, 745 mm)
Gef. N 1,1%

Es liegt hier wieder ein Gemisch von Isopropyl-n-butyrat und Isopropyl-nitrat vor, aber mit bedeutend weniger Isopropyl-nitrat als bei Fraktion II. Nach der Verseifung und Reduktion mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure isolierten wir (nach Verarbeitung der Hauptmenge von Fraktion III) 20 g unverseiften Ester, aus dem durch fraktionierte Destillation 18 g reines Isopropyl-n-butyrat vom Sdp.$_{750\,mm}$ 127—128° und vom $d_{20°}^{20°}$ 0,8567 gewonnen wurden.

### 8. *Fraktion IV.*

Sdp.$_{100\,mm}$ 90—120°; $d_{20°}^{18°}$ 1,0039
0,2320 g Subst. gaben im Nitrometer 24,2 cm³ NO (19°, 730 mm)
Gef. N 5,86%.

65 g der Fraktion IV wurden durch Kochen mit 120 g Zinkstaub und 310 g 60-proz. Schwefelsäure unter Rühren am Rückflusskühler reduzierend verseift, und lieferten bei der Destillation mit Wasserdampf 35 g Öl, das zur völligen Verseifung von etwa noch vorhandenen Buttersäure-estern noch 4 Stunden mit 2-n. NaOH gekocht, und dann mit gebranntem Kalk gründlich entwässert wurde. Es handelt sich

[1]) B. **38**, 627 (1905).
[2]) D. R. P. 213459, Frdl. **9**, 971. [3]) A. **154**, 256 (1870).

um ein Gemisch von Hexylalkoholen, das in Fraktion IV teilweise als Nitrat, teilweise als n-Butyrat vorliegt. Aus den Verseifungslaugen lässt sich n-Buttersäure gewinnen; der Stickstoffgehalt deutet auf eine Mischung von 2 Teilen Hexyl-nitrat und 1 Teil Hexyl-butyrat, die 6,00% N enthalten würde, während reines Hexylnitrat 9,52% N verlangt.

Nun wurde untersucht, welche Hexylalkohole vorliegen. Das Alkoholgemisch lieferte folgende Fraktionen:

1) Sdp.$_{745\,mm}$ 100—142°, 3 g; 2) 142—144°, 7 g; 3) 144—147°, 10 g; 4) 147—180°, 4 g; 5) 180—200°, 2 g.

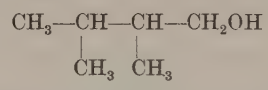
Durch Kochen von 12 g der Fraktionen 2 und 3 mit 10 g Phtalsäureanhydrid und 10 g Benzol wurde der vorhandene primäre Alkohol als saurer Phtalsäure-ester gebunden[1]) und mit Sodalösung aufgenommen, während ein sekundärer Alkohol mit Äther extrahiert wurde.

Der saure Phtalsäure-ester wurde durch Kochen mit 2-n. NaOH verseift und lieferte 2 g Hexylalkohol, Sdp.$_{748\,mm}$ 143—145°, $d_{20°}^{19°}$ 0,8268.

4,722; 4,694 mg Subst. gaben 12,020; 11,945 mg $CO_2$ und 5,620; 5,640 mg $H_2O$

$C_6H_{13}\cdot OH$ Ber. C 70,51 H 13,82%
Gef. „ 69,42; 69,40 „ 13,32; 13,42%

Dem Siedepunkt und der Dichte nach liegt 2,3-Dimethylbutanol-(1) vor,



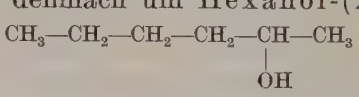
für welches *A. Gorski*[2]) den Sdp.$_{761\,mm}$ 144—145° und die Dichte $d_{4°}^{20.5°}$ 0,8297 angibt; ebenso stimmt darauf das Phenylurethan, Smp. 30°, aus Petroläther, für welches *Gorski* den Smp. 28—29° fand.

Der mit Phtalsäure-anhydrid in Benzollösung nicht reagierende Anteil (er war zweimal dieser Behandlung unterworfen worden) zeigte folgende Konstanten: Sdp.$_{748\,mm}$ 137—139°; $d_{20°}^{18°}$ 0,8239.

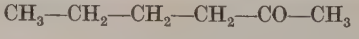
3,700; 3,900 mg Subst. gaben 9,495; 10,020 mg $CO_2$ und 4,340; 4,605 mg $H_2O$

$C_6H_{13}\cdot OH$ Ber. C 70,51 H 13,82%
Gef. „ 69,99; 70,07 „ 13,12; 13,21%

Es handelt sich demnach um Hexanol-(2):



für welches *Zelinsky* und *Przewalski*[3]) angeben: Sdp.$_{732\,mm}$ 138—139°; $d_{4°}^{0°}$ 0,8287. Zur näheren Charakterisierung wurde das Hexanol-(2) durch Chromtrioxydlösung bei 60° zu Hexanon-(2)



[1]) Vgl. *F. W. Semmler* und *K. Bartelt*, B. **40**, 1365 (1907).
[2]) Ж. **45**, 168 (1913). [3]) Ж. **40**, 1105 (1908).

oxydiert; Sdp.$_{750\,mm}$ 126—128°. Nach *Wagner*[1]) liegt der Sdp.$_{755\,mm}$ bei 127—127,5°. Das Semicarbazon schmolz nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 123°; *Kijner*[2]) fand Smp. 122°.

4,315; 4,500 mg Subst. gaben 8,490; 8,880 mg $CO_2$ und 3,500; 3,710 mg $H_2O$
3,905; 3,405 mg Subst. gaben 0,9531; 0,8330 cm³ $N_2$ (14°, 695 mm)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_7H_{15}ON_3$ | Ber. C 53,46 | | H 9,62 | N 26,74% |
| | Gef. „ 53,66; 53,82 | | „ 9,07; 9,22 | „ 26,55; 26,61% |

Die Fraktionen 2 und 3 des Alkoholgemisches bestehen also aus etwa 30% 2,3-Dimethyl-butanol-(1) und etwa 70% Hexanol-(2), die in der Fraktion IV des Rohöls teils als Nitrat, teils als Butyrat enthalten sind.

Die viel höher siedenden Fraktionen 4 und 5 des Alkoholgemisches gaben durch weiteres Destillieren schliesslich 1,5 g eines Öles vom Sdp.$_{740\,mm}$ 194—196°, $d^{19°}_{20°}$ 0,8592, das mit einer gleichsiedenden Portion (0,5 g) aus Fraktion V vereinigt wurde. Nach den physikalischen Daten liegt ein Nonylalkohol vor, und zwar 2,4-Dimethyl-heptanol-(6), Sdp. 194—195° korr., $d^{0°}$ 0,8787, *M. Guerbet*[3]):

$$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_2—CH_2\cdot OH$$

doch stimmten die Analysen des sorgfältig von anderen Stoffen befreiten Präparats besser auf ein Octanol.

4,115; 3,820 mg Subst. gaben 11,165; 10,335 mg $CO_2$ und 5,115; 4,775 mg $H_2O$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_8H_{18}O$ | Ber. C 73,77 | H 13,94% | |
| $C_9H_{20}O$ | Ber. „ 74,92 | „ 13 98% | |
| | Gef. „ 74,00; 73,79 | „ 13,90; 13,91% | |

Die Frage kann erst entschieden werden, wenn mehr Substanz vorliegt.

### 9. *Fraktion V.*

Sdp.$_{12\,mm}$ 93—105°; Hauptmenge Sdp.$_{13\,mm}$ 96—97°; $d^{19°}_{19°}$ 1,2710

0,1086 g Subst. gaben 24,6 cm³ NO (16°, 752 mm)

Gef. N 13,23%

Der Stickstoffbestimmung nach könnte man vermuten, es handle sich um ein Hexylen-glykol-dinitrat, $C_6H_{12}O_6N_2$ mit 13,46% Stickstoff. Allein die Reduktion mit Eisen und Essigsäure ergab Propylen-glykol, Sdp.$_{11\,mm}$ 85—85,5°, zähflüssiges farbloses Öl von süssem Geschmack.

5,385; 5,140 mg Subst. gaben 9,375; 8,975 mg $CO_2$ und 5,040; 4,870 mg $H_2O$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_3H_8O_2$ | Ber. C 47,33 | H 10,60% | |
| | Gef. „ 47,48; 47,62 | „ 10,47; 10,60% | |

Es handelt sich um Propan-diol-(1,2), Sdp. 188—189°, Sdp.$_{21\,mm}$ 96—98°, *U. Nef*[4]), und nicht um Propan-diol-(1,3), Sdp. 214°, erstarrt im Kohlendioxydschnee-Äther-Gemisch. In der Fraktion V steckt das Propan-diol-(1,2)-dinitrat von *Henry*[5]), dessen

[1]) J. pr. [2] **44**, 285 (1891).
[2]) J. pr. [2] **64**, 115 (1901); vgl. *Michael*, Am. Soc. **41**, 416 (1919).
[3]) C. r. **149**, 130 (1909).
[4]) A. **335**, 203 (1904). [5]) Ann. chim. [4] **27**, 261 (1872).

Dichte bei 5° 1,335 beträgt; neben dem Dinitrat befindet sich noch das Nitrat des Octanols oder Nonanols, von dem am Schluss von Abschnitt 8, Fraktion IV, die Rede war. Ausserdem enthält Fraktion V auch Buttersäure-ester des Propan-diols-(1,2) oder des fraglichen Alkohols; darum liegen sowohl der Stickstoffgehalt ($C_3H_6O_6N_2$ Ber. N 16,87, Gef. 13,23%) als das spez. Gewicht unter den berechneten Werten.

### *10. Fraktion VI.*

Sdp.$_{6\text{ mm}}$ 105—120°; $d_{20°}^{18°}$ 1,2288

0,1498 g Subst. gaben 28,4 cm³ NO (18°, 747 mm)

Gef. N 10,94%

Nach der Reduktion und Verseifung mit Eisenpulver und Essigsäure (wobei man Verluste durch Verflüchtigung des Glykols mit Wasserdampf zu vermeiden hat) erhielten wir ein Hexen-glykol vom Sdp.$_{13\text{ mm}}$ 120—123°, Sdp.$_{740\text{ mm}}$ 217—222°, $d_{20°}^{19°}$ 0,9798.

4,390; 4,025 mg Subst. gaben 9,570; 8,750 mg $CO_2$ und 4,685; 4,230 mg $H_2O$

$C_6H_{14}O_2$ Ber. C 60,96 H 11,95%

Gef. „ 59,45; 59,29 „ 11,94; 11,76%

Von den verschiedenen Isomeren der Formel $C_6H_{14}O_2$ kommen dem Siedepunkt nach 2 in Frage, nämlich das Hexan-diol-(2,5) A und das 2-Methyl-pentan-diol-(2,5) B:

A) $CH_3—CH(OH)—CH_2—CH_2—CH(OH)—CH_3$

Sdp.$_{745\text{ mm}}$ 219—220°, *Sorokin*[1])

Sdp.$_{12\text{ mm}}$ 120—122°, *Duden, Lemme*[2])

B) $CH_3—C(OH)(CH_3)—CH_2—CH_2—CH_2·OH$

Sdp.$_{774\text{ mm}}$ 222°, *Henry*[3])

Sdp.$_{14\text{ mm}}$ 118—120°, *Franke, Kohn*[4])

Um zu entscheiden, welches der beiden vorliegt, stellten wir Hexan-diol-(2,5) durch Reduktion von Acetonyl-aceton[5]) nach *Duden* und *Lemme*[6]) dar und verglichen es mit dem vorliegenden Glykol; es erwies sich aber als verschieden davon, namentlich durch seine viel geringere Viskosität, so dass die Durchflusszeit in einem einfachen Viskosimeter beim Hexan-diol-(2,5) 89,6 Sekunden, beim vorliegenden Diol aber nur 7,5 Sekunden beträgt. Demnach muss es sich um das 2-Methyl-pentan-diol-(2,5) (Formel B) handeln.

[1]) J. pr. [2] **23**, 18 (1881).

[2]) B. **35**, 1335 (1902).

[3]) C. r. **143**, 1221 (1906).

[4]) M. **28**, 1006 (1907).

[5]) Für die Darstellung von Acetonyl-aceton probierten wir, die Elektrosynthese des Diacet-bernsteinsäure-esters nach *S. P. Mulliken*, Am. **15**, 532 (1893), und *J. B. Weems*, Am. **16**, 583 (1894) durchzuführen, die in den organisch-elektrochemischen Lehrbüchern oft in einem besondern Kapitel als Schulbeispiel hervorgehoben wird, mussten aber feststellen, dass die präparative Darstellung des Esters so nicht gelingt; man kann nur durch die Fichtenspanreaktion seine Entstehung nachweisen.

[6]) B. **35**, 1335 (1902).

Als primär-tertiäres Glykol reagiert es nur langsam mit Phenylisocyanat, lieferte aber doch einen Di-carbanilsäure-ester, weisses Krystallpulver aus Alkohol, Smp. 121,5°.

3,890; 4,525 mg Subst. gaben 9,630; 11,205 mg $CO_2$ und 2,380; 2,710 mg $H_2O$
5,565; 4,710 mg Subst. gaben 0,3920; 0,3386 cm³ $N_2$ (13°, 711 mm)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{20}H_{24}O_4N_2$ | Ber. | C 67,38 | H 6,79 | N 7,86% |
| | Gef. | „ 67,52; 67,53 | „ 6,84; 6,70 | „ 7,87; 8,03% |

Der zum Vergleich dargestellte Di-carbanilsäure-ester des Hexan-diol-(2,5) entsteht viel rascher und glatter und schmilzt nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 168°.

4,050; 4,100 mg Subst. gaben 9,975; 10,090 mg $CO_2$ und 2,515; 2,505 mg $H_2O$
3,820; 3,900 mg Subst. gaben 0,2822; 0,2822 cm³ $N_2$ (14°, 704 mm)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{20}H_{24}O_4N_2$ | Ber. | C 67,38 | H 6,79 | N 7,86% |
| | Gef. | „ 67,17; 67,12 | „ 6,95; 6,84 | „ 8,14; 7,97% |

### *11. Fraktion VII (Rückstand).*

Nicht mehr unzersetzt destillierbar. $d_{20°}^{18°}$ 1,3321

0,1573 g Subst. gaben 22,8 cm³ NO (18°, 747 mm)
Gef. N 8,36%

25 g wurden mit Eisenpulver und Essigsäure reduziert und lieferten bei der Aufarbeitung neben etwa 3 g Methyl-pentan-diol-(2,5) 2 g einer Fraktion vom Sdp.$_{13\,mm}$ 165—167°, die etwas Stickstoff enthielt und schwach alkalische Reaktion aufwies. Durch Fällung mit Mercurichloridlösung wurden die aminartigen Stoffe entfernt, worauf eine farblose dickliche Flüssigkeit vom Sdp.$_{10\,mm}$ 165—167° überging, deren Aussehen und deren Reaktionen (süsser Geschmack; Bildung von Acrolein beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat) auf Glycerin deutete. Die Elementaranalyse ergab etwas zu hohe Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte, offenbar infolge der Gegenwart von wenig Hexan-diol; bessere Zahlen gab das mit Hilfe von Benzoylchlorid dargestellte Glycerin-tribenzoat, das nach viermaligem Umkrystallisieren aus Petroläther und aus Methylalkohol den Smp. 77° besass, vgl. *Lipp* und *Miller*[1]), 76°; *Labrouste*[2]), 75,5—76,5°.

4,000; 4,400 mg Subst. gaben 10,545; 11,600 mg $CO_2$ und 1,905; 2,110 mg $H_2O$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{24}H_{20}O_6$ | Ber. | C 71,26 | H 4,99% | |
| | Gef. | „ 71,90; 71,90 | „ 5,33; 5,37% | |

Es lässt sich auf Grund der vorhandenen Beobachtungen nicht erkennen, ob in der Fraktion VII unter anderem ein Glycerin-dinitrat vorgelegen hat, dessen Stickstoffgehalt allerdings rund doppelt so hoch wäre (Ber. N 15,47%) als der gefundene.

### *12. Überblick über die erhaltenen Verbindungen. Theoretisches.*

Stellen wir sämtliche sicher nachgewiesenen Produkte, Kohlenwasserstoffe, Nitrate, Butyrate und Nitroverbindungen zusammen, so erhalten wir folgende Liste der durch Elektrolyse einer Mischung

[1]) J. pr. [2] **88**, 373 (1913).
[2]) C. r. **159**, 306, Anm. 1 (1914).

von n-Butyrat und Nitrat bei Gegenwart von Kaliumbicarbonat erhaltenen Stoffe:

a) $\alpha$-Nitropropan, $CH_3—CH_2—CH_2NO_2$;

b) n-Hexan, $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$, entstanden durch *Kolbe*'sche Kohlenwasserstoffsynthese, unbeeinflusst durch die Gegenwart des Natriumnitrats;

c) Isopropyl-nitrat, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot ONO_2$ (I);

d) Isopropyl-butyrat, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot O\cdot CO\cdot C_3H_7$;

e) Hexanol-(2)-nitrat, $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH(O\cdot NO_2)—CH_3$ (II), neben dem entsprechenden Butyrat;

f) 2,3-Dimethyl-butanol-(1)-nitrat $CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{CH}—\underset{\displaystyle CH_3}{CH}—CH_2—O\cdot NO_2$ (III), neben dem entsprechenden Butyrat;

g) Propan-diol-(1,2)-dinitrat $CH_3—\underset{\displaystyle ONO_2}{CH}—\underset{\displaystyle ONO_2}{CH_2}$ (IV), neben dem entsprechenden Butyrat;

h) 2-Methyl-pentan-diol-(2,5)-dinitrat $CH_3—\underset{\displaystyle ONO_2}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}—CH_2—CH_2—CH_2\cdot ONO_2$ (V), neben dem entsprechenden Butyrat;

i) Glycerin in Form eines Nitrats, eines Nitrat-Butyrats, oder aus einem Nitro-propan-diol-dinitrat entstanden.

Wenn wir vom $\alpha$-Nitro-propan, (dessen Bildung auf einen andern Reaktionsmechanismus zurückzuführen ist), vom n-Hexan (entstanden durch *Kolbe*'sche Kohlenwasserstoffsynthese), vom Glycerin und von den Buttersäure-estern (die den Salpetersäure-estern entsprechen) absehen, so lassen sich alle Verbindungen vom Propylen ableiten, etwa im Sinne folgender vorläufigen Schemata:

$$CH_3—CH=CH_2 + HNO_3 = CH_3—\underset{\displaystyle ONO_2}{CH}—CH_3 \qquad (I)$$

$$CH_3—CH=CH_2 + CH_3—CH=CH_2 + HNO_3 = CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—\underset{\displaystyle ONO_2}{CH}—CH_3 \qquad (II)$$

$$\underset{\displaystyle CH_2}{\overset{\displaystyle \|}{CH}}—CH_3 + \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}=CH_2 + HNO_3 = CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{CH}—\underset{\displaystyle CH_3}{CH}—CH_2\cdot ONO_2 \qquad (III)$$

$$CH_3—CH=CH_2 + 2\,HNO_3 + O = CH_3—\underset{\displaystyle ONO_2}{CH}—\underset{\displaystyle ONO_2}{CH_2} + H_2O \qquad (IV)$$

$$\underset{\displaystyle CH_2}{\overset{\displaystyle \|}{CH}}—CH_3 + CH_3—CH=CH_2 + 2\,HNO_3 + O = CH_3—\underset{\displaystyle ONO_2}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}—CH_2—CH_2—CH_2\cdot ONO_2 + H_2O \qquad (V)$$

Die Produkte sind durchaus vergleichbar den bei der Propionat-Nitrat-Elektrolyse erhaltenen[1]) Äthyl-nitrat, Butyl-nitrat, Äthylenglykol-dinitrat, Tetramethylen-glykol-dinitrat, aber ihre teilweise verzweigten Ketten verlangen gebieterisch die Annahme der Mitwirkung von Propylen, wie wir im Schema angedeutet haben.

Man kann daraus folgenden Schluss ziehen: nur solche Fettsäuren, deren Elektrolyse ungesättigte Kohlenwasserstoffe liefert, sind im Stande, ausser dem Nitrat des dem Säureradikal entsprechenden Alkyls, Dinitrate der entsprechenden Alkene, sowie Nitrate der synthetischen Alkyle und Alkene von doppelter Kohlenstoffatomzahl zu bilden. Darum gibt die Elektrolyse von Nitrat-Acetat-Gemischen weder Alken-dinitrate noch synthetische Produkte.

Aus der Tatsache, dass Nitrat-Acetat-Gemische trotz der Äthansynthese kein Äthyl-nitrat liefern, und aus der weiteren Beobachtung, dass eines der Hexyl-nitrate sowie das Hexen-dinitrat aus der Butyrat-Nitrat-Elektrolyse sich nicht vom n-Hexan ableiten lässt, muss man folgern, dass die elektrochemische Synthese organischer Nitrate von der *Kolbe*'schen Kohlenwasserstoffsynthese unabhängig ist. Damit wird es auch verständlich, dass *F. Fichter* und *Hans Buess*[2]) bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Di-propionyl-peroxyd keines der synthetischen Produkte, Butyl-nitrat oder Tetramethylen-glykol-dinitrat, erhalten haben. Als Arbeitshypothese für die im Gang befindlichen weiteren Versuche nehmen wir darum eine neue, unter dem Einfluss von Salpetersäure bzw. von Nitrationen zu beobachtende Elektrosynthese von höheren Alkyl-nitraten und Alken-dinitraten aus Alkenen an, im Sinne der obigen schematischen Formulierungen, wobei die Bildung der Glykol-dinitrate nur unter gleichzeitiger Sauerstoffzufuhr möglich ist.

Wir benützen gerne die Gelegenheit, um der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel, der *Chemischen Fabrik vorm. Sandoz* in Basel, Herrn Dr. *Alfred Pfister* in Englewood, N. J., U. S. A. und einem ungenannten Gönner in Riehen b. Basel für die reichen Geschenke, die uns die ungestörte Durchführung unserer wissenschaftlichen Untersuchungen trotz der Herabsetzung der vom Staate gewährten Beiträge ermöglichen, den wärmsten Dank auszusprechen.

---

[1]) Helv. **18**, 24 (1935).
[2]) Helv. **18**, 549 (1935).

## Elektrolysen von Mischungen von Isovalerianaten und Nitraten.

### *1. Einleitung.*

Bei der Elektrolyse von Lösungen der Alkalisalze der Propionsäure und der Buttersäure mit Alkalinitraten erhielten wir überraschenderweise verschiedene synthetische Nitrate, wie z. B. Butylnitrat und Tetramethylen-glykol-dinitrat[1]) aus Propionat, sowie zwei Hexanol-nitrate und ein Hexen-glykol-dinitrat aus n-Butyrat, deren Entstehung nur verständlich wird, wenn man annimmt, dass die als Elektrolysenprodukt auftretenden Alkene mit Salpetersäure unter Zusammenlagerung, Esterbildung und Oxydation reagieren. Wir haben diese Versuche mit Isovalerianaten fortgesetzt und auch hier einige interessante synthetische Körper erhalten. Um ihre Bildung zu verstehen, ist es notwendig, auf die sorgfältigen Untersuchungen von *J. Petersen*[2]) zurückzugreifen, der bei der Elektrolyse der Isovalerianate folgende Stoffe nachgewiesen hat:

1) Di-isobutyl = 2,5-Dimethyl-hexan I, als Produkt der *Kolbe*'schen Kohlenwasserstoffsynthese,
2) das Trimethyl-carbinol II,
3) das Isovalerianat des Trimethyl-carbinols III,
4) den Isobutyraldehyd IV,
5) das Isobutylen = Methyl-propen V,
6) das $\beta$-Butylen = Buten-(2) VI. Die Entstehung dieses Alkens sowohl als die des Trimethyl-carbinols sind nur unter Annahme von Umlagerungen[3]) zu deuten: die *Hofer*- und *Moest*'sche Reaktion sollte aus Isovalerianat lediglich Isobutylalkohol VII und sein Entwässerungsprodukt Isobutylen V erzeugen.

I $CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_3$ II $(CH_3)_3C(OH)$

III $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH—CH_2—COO\cdot C(CH_3)_3$ IV $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH—CHO$ V $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C—CH_2$

VI $CH_3—CH=CH—CH_3$ VII $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH—CH_2(OH)$

### *2. Elektrolysen von Isovalerianat-Nitrat-Mischungen.*

Wir verwendeten als Anodenflüssigkeit jeweils 150 cm³ einer Lösung von Natriumisovalerianat und Natriumnitrat, die im Liter 408 g Isovaleriansäure (neutralisiert mit

[1]) *Fr. Fichter, W. Siegrist* und *Hans Buess*, Helv. **18**, 18 (1935).
[2]) Z. physikal. Ch. **33**, 295 (1900).
[3]) Vgl. *W. Hückel, P. Ackermann*, J. pr. [2] **136**, 15 (1933).

Natronlauge) und 170 g Natriumnitrat enthielt, und somit an Isovalerianat 4-n., an Nitrat 2-n. war. Die anodische Tonzelle steckte in einer zweiten, die eine Mischlösung aus Natriumcarbonat und Natriumnitrat (an beiden Salzen 2-n.) enthielt; im äussern Raum befand sich eine kupferne Kühlschlange als Kathode in 230 cm³ einer 2-n. Natriumcarbonatlösung.

Die Anode, ein Platinblech von 30 cm² Oberfläche, wurde mit 4 Amp. belastet, was einer Stromdichte von 0,133 Amp./cm² entspricht.

Nach 32 Amp.-Stunden hatten sich ca. 35 cm³ Rohöl angesammelt; mit Hilfe von Äther entzogen wir dem Elektrolyten weitere 0,3 g. Es wurden 10 derartige Elektrolysen durchgeführt. Von der Verarbeitung des Rohöls berichtet Abschnitt 3.

Hier sei noch angeführt, dass durch Destillation des wässrigen, vom Rohöl befreiten Elektrolyten 1,8 cm³ tertiär-Butylalkohol = Trimethyl-carbinol II gewonnen wurden, die sich aus dem Destillat beim Sättigen mit Kaliumcarbonat ausschieden; Sdp.$_{740\,mm}$ 81—83°, $d_{20°}^{20°}$ 0,7847, in Übereinstimmung mit den Angaben von *S. Young* und *E. C. Fortey*[1]) und von *J. W. Brühl*[2]); Carbanilsäure-ester, Smp. 132—133°, in Übereinstimmung mit *Knoevenagel*[3]).

4,225; 4,405 mg Subst. gaben 10,670; 11,130 mg $CO_2$ und 3,085; 3,190 mg $H_2O$
5,160 mg Subst. gaben 0,3656 cm³ $N_2$ (14°, 700 mm)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{11}H_{15}O_2N$ | Ber. C 68,35 | H 7,83 | N 7,25% |
| | Gef. „ 68,87; 68,91 | „ 8,17; 8,10 | „ 7,76% |

Damit ist der Befund *J. Petersen*'s auch für die Mischelektrolyse mit Nitrat bestätigt.

Die vom tert. Butylalkohol befreite wässrige Lösung wurde mit starker Schwefelsäure versetzt und mit Wasserdampf destilliert. So erhielten wir Isovaleriansäure zurück, die der Hauptmenge nach (50 g) bei der richtigen Temperatur siedete; die allerersten Fraktionen zeigten bei der Titration zu niedrige Molekulargewichte (Sdp. 140—160°, Mol.-Gew. 82,0, 2 g; Sdp. 160—170°, Mol.-Gew. 93,9, 5 g), doch liess sich keine der niedrigen Homologen in reinem Zustand fassen.

### *3. Verarbeitung des Öles.*

Das Rohöl enthielt nur wenig Nitrokörper, keine Aldehyde oder Ketone, war kaum explosiv und zersetzte sich bei einem Destillationsversuch erst oberhalb 130° unter Entwicklung roter Dämpfe. Es wurde an einer *Widmer*-Kolonne fraktionniert, wobei durch Druckverminderung dafür gesorgt wurde, dass die Siedetemperatur nie 130° erreichte. Folgende Hauptanteile[4]) wurden aus 300 g Rohöl nach viermaliger fraktionierter Destillation erhalten:

1) Sdp.$_{740\,mm}$ 78—84°, 8 g;
2) Sdp.$_{100\,mm}$ 47—51°, 81 g;
3) Sdp.$_{100\,mm}$ 70—76°, 10 g;
4) Sdp.$_{100\,mm}$ 80—90°, 9 g;
5) Sdp.$_{12\,mm}$ 48—55°, 45 g;
6) Sdp.$_{12\,mm}$ 70—76°, 69 g;
7) Sdp.$_{12\,mm}$ 90—110°, 12 g;
8) nicht mehr ohne Zersetzung destillierbarer Rückstand, 40 g.

Fraktion 1, $d_{20°}^{15°}$ 0,7790, enthält keine Nitrate, sondern besteht aus einem Gemisch von 2,5-Dimethyl-hexan (I), Sdp. 108,5°, $d_{15°}^{15°}$ 0,6993, *Clarke*[5]), und *Isobutylalkohol* (VII), Sdp.$_{760\,mm}$

[1]) Soc. **81**, 717 (1902), Sdp.$_{760\,mm}$ 82°, 55.
[2]) A. **203**, 17 (1880), $d_{4°}^{20°}$ 0,7864.
[3]) A. **297**, 148 (1897), Smp. 136°, aus Äther.
[4]) Die Zwischenläufe sind nicht berücksichtigt in der Tabelle.
[5]) Am. Soc. **31**, 589 (1909).

107,19—107,48°, $d_{25°}^{25°}$ 0,80014—0,80032, *R. F. Brunel*[1]). Der Carbanilsäure-ester aus unserem Präparat schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 84,5°; *W. Hückel* und *P. Ackermann*[2]) geben als Smp. 86° an.

Fraktion 2, $d_{20°}^{18°}$ 0,7035, enthält nur wenig Alkyl-nitrat und besteht vorwiegend aus dem 2,5-Dimethyl-hexan (I), das nach Reinigung durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure den Sdp. 107 bis 107,2° und das spezifische Gewicht $d_{20°}^{18°}$ 0,6968 zeigte, in Übereinstimmung mit der oben angeführten Literaturstelle und mit den Messungen von *K. v. Auwers* und *F. Eisenlohr*[3]), Sdp.$_{757\,mm}$ 108,5 bis 109,5°, $d_{4°}^{17°}$ 0,6978.

Fraktion 3, $d_{20°}^{18°}$ 0,9610, enthält Nitrate und wurde darum mit Zinkstaub und Schwefelsäure reduziert, mit Wasserdampf destilliert, und dann noch zur Verseifung von Carbonsäure-estern mit Kaliumhydroxyd am Rückflusskühler gekocht. Bei erneuter Destillation mit Wasserdampf gingen mit den ersten Anteilen Alkohole über, die nach dem Trocknen mit gebranntem Kalk bei 97—105° siedeten und $d_{20°}^{19°}$ 0,8047 aufwiesen. Der Carbanilsäure-ester schmolz zuerst bei 55°; beim Umkrystallisieren aus Petroläther stieg der Schmelzpunkt immer höher und erreichte zuletzt 85°. Diese Beobachtungen deuten auf ein Gemisch von Isobutylalkohol[4]) (VII) und sekundären Butylalkohol = Butanol-(2) (VIII, siehe Formeltabelle am Schluss); für letzteren geben *W. Hückel* und *P. Ackermann*[5]) an: Sdp.$_{740\,mm}$ 98,5°; Carbanilsäure-ester, Smp. 64,5°; Eutektikum aus den Carbanilsäure-estern des Isobutylalkohols (1 Teil) und des sekundären Butylalkohols (3 Teile), Smp. 60°.

Der aus der kleinen stickstoffarmen Fraktion 4 durch reduzierende Verseifung erhaltene Alkohol war identisch mit dem aus Fraktion 5 gewonnenen und wurde darum mit jenem vereinigt.

Fraktion 5 ist Stickstoff-frei; sie besteht aus dem Isovaleriansäure-ester eines Butylalkohols. 40 g der Fraktion wurden durch 12-stündiges Kochen mit 120 cm³ 4-n. Kaliumhydroxyd verseift und lieferten bei der Destillation mit Wasserdampf ca. 20 g sekundären Butylalkohol, dessen Hauptmenge bei 94—97°[6]) siedete und das spezifische Gewicht $d_{20°}^{19°}$ 0,8059 aufwies; *Béhal*[7]) gibt für die Dichte an $d_{4°}^{22°}$ 0,819. Der Carbanilsäure-ester, aus Petroläther umkrystallisiert, schmolz bei 64° statt 64,5° (s. o.).

4,410; 4,430 mg Subst. gaben 11,095; 11,160 mg $CO_2$ und 3,120; 3,075 mg $H_2O$
4,200; 4,190 mg Subst. gaben 0,2920; 0,2847 cm³ $N_2$ (14°, 701 mm; 14°, 707 mm)

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{11}H_{15}O_2N$ | Ber. C 68,35 | H 7,83 | N 7,25% |
| | Gef. „ 68,61; 68,71 | „ 7,91; 7,77 | „ 7,63; 7,52% |

[1]) B. **44**, 1004 (1911).
[2]) J. pr. [2] **136**, 23 ff. (1933).
[3]) Z. physikal. Ch. **83**, 430 (1913).
[4]) Die Konstanten sind oben angeführt.
[5]) J. pr. [2] **136**, 23 ff. (1933).
[6]) *W. Hückel, P. Ackermann*, loc. cit.
[7]) Bl. [4] **25**, 481 (1919).

Der sekundäre Butylalkohol wurde mit Chromsäurelösung oxydiert zum Butanon-2 = Methyl-äthyl-keton, dessen Sdp.$_{730\,mm}$ 76—78° mit dem von *G. G. Henderson, J. A. R. Henderson* und *I. M. Heilbron*[1]) angegebenen Sdp.$_{760\,mm}$ 79,3—79,5° übereinstimmt, während das Semicarbazon nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 147° statt 148°[2]) schmolz.

Durch Ansäuern gewannen wir aus der Verseifungsflüssigkeit Isovaleriansäure vom Sdp.$_{740\,mm}$ 175—176°. Damit ist die Zusammensetzung von Fraktion 5 endgültig festgelegt; sie besteht aus sekundärem Butyl-isovalerianat (IX, Formeltabelle am Schluss) und ist isomer mit dem von *J. Petersen* bei der Elektrolyse von Alkali-isovalerianat ohne Nitratzusatz erhaltenen tertiären Butyl-isovalerianat (III). Inwiefern die Gegenwart von Nitrat die Bildung des sekundären Butylalkohols begünstigt, ist nicht durchsichtig.

Fraktion 6, $d_{20°}^{17°}$ 0,9645.

0,1929 g Subst. gaben im Nitrometer 3,7 cm³ NO (18°, 745 mm)
Gef. N 1,1%

60 g wurden mit Zinkstaub und Schwefelsäure reduziert und verseift, wodurch schliesslich 30 g eines trockenen Alkoholgemisches erhalten wurden, das an der *Widmer*-Kolonne folgende Fraktionen ergab:

1) Sdp.$_{743\,mm}$ 120—140°, 1,5 g; 2) 140—162°, 2 g; 3) 164—166°, 24 g; 4) 166—176°, 1,5 g.

Der Hauptanteil zeigte $d_{20°}^{20°}$ 0,8296 und war ein Octanol. Mit Phtalsäure-anhydrid in benzolischer Lösung reagierte dieses Octanol auch nach fünfstündigem Erwärmen nicht, also handelt es sich nicht um einen primären Alkohol. Dagegen wurde er bei 15-stündigem Erhitzen mit Phtalsäure-anhydrid ohne Lösungsmittel gebunden; aus dem sauren Phtalsäure-ester gewannen wir 11 g sekundäres Octanol vom Sdp.$_{730\,mm}$ 164—165° und $d_{20°}^{20°}$ 0,8267, von campherartigem Geruch. Das mit Cyansäuredampf erhaltene Allophanat schmolz bei 181°.

4,320; 4,645 mg Subst. gaben 11,765; 12,620 mg $CO_2$ und 5,510; 5,920 mg $H_2O$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_8H_{18}O$ | Ber. C 73,77 | H 13,94% | |
| | Gef. „ 74,28; 74,10 | „ 14,27; 14,26% | |

Durch Oxydation mit Dichromat und Schwefelsäure entstand ein Octanon vom Sdp.$_{730\,mm}$ 153—155° und $d_{20°}^{19°}$ 0,8209, dessen Semicarbazon, aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 117° schmolz.

4,495; 4,195 mg Subst. gaben 9,680; 9,010 mg $CO_2$ und 4,110; 3,880 mg $H_2O$
4,730; 3,910 mg Subst. gaben 0,9800; 0,8109 cm³ $N_2$ (17°, 711 mm; 16°, 710 mm)

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_9H_{19}ON_3$ | Ber. C 58,32 | H 10,34 | N 22,70% |
| | Gef. „ 58,73; 58,58 | „ 10,23; 10,35 | „ 22,82; 22,88% |

[1]) B. **47**, 887 (1914).
[2]) *R. Robinson*, Soc. **109**, 1044 (1916).

Die physikalischen Konstanten des Alkohols, des Allophanats, des Ketons und des Semicarbazons passen am besten auf 3,4-Dimethyl-hexanol-(5) (X) und 3,4-Dimethyl-hexanon-(5) (XI)

X $CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH(OH)—CH_3$ XI $CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CO—CH_3$

Für den Alkohol gibt *J. Colonge*[1]) an: Sdp. 164—167°, $d_4^{15°}$ 0,840, campherartiger Geruch, Allophansäure-ester Smp. 182°; für das Keton fand derselbe Autor Sdp. 152—154°, $d_4^{15°}$ 0,833, Semicarbazon, aus Chloroform-Petroläther, Smp. 119°.

Die auf den ersten Blick befremdlich erscheinende Formel X erhält eine willkommene Stütze durch eine neue Beobachtung von *N. L. Drake* und *F. P. Veitch*[2]), die beim Erwärmen von Butanol-(2) (an Stelle von Buten-(2) angewandt) mit 75-proz. Schwefelsäure auf 80° während 48 Stunden 3,4-Dimethyl-hexen-(2) (Xa) erhielten:

Xa $CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH—CH_3$

Damit ist bewiesen, dass auch unser Octanol aus Buten-(2) stammt.

Ein kleiner, mit Phtalsäure-anhydrid überhaupt nicht reagierender Anteil von Fraktion 6, Sdp.$_{730\,mm}$ 162—163°, $d_{20°}^{19°}$ 0,8468, war vermutlich tertiär-Butyl-isovalerianat (III), das als schwer verseifbarer Ester alle Behandlungen überstanden hatte.

$C_9H_{18}O_2$ Ber. C 68,29 H 11,47%
Gef. „ 69,53; 69,54 „ 11,84; 11,92%

Fraktion 7, $d_{20°}^{22°}$ 1,0531

0,1053 g Subst. gaben im Nitrometer 7,0 cm³ NO (20°, 729 mm)
Gef. N 3,7%

Nach Reduktion und Verseifung gewannen wir 2 g Octanol vom Sdp. 164—166°, vgl. Fraktion 6, und 2 g eines Glykolgemisches, das mit dem aus dem Rückstand gewonnenen vereinigt wurde.

Rückstand, nicht ohne Zersetzung destillierbar, $d_{20°}^{22°}$ 1,1573:

0,1175 g Subst. gaben im Nitrometer 13,0 cm³ NO (20°, 729 mm)
Gef. N 6,2%

Das hohe spezifische Gewicht und der vergleichsweise hohe Stickstoffgehalt deuteten darauf hin, dass in dieser Fraktion Glykoldinitrate steckten. Wir haben übrigens bei allen Fraktionen nach der nitrometrischen Methode zu geringe Stickstoffgehalte gefunden (ein Buten-glykol-dinitrat enthält der Formel $C_4H_8O_6N_2$ nach 15,56% N), weil offenbar etwas längere Kohlenwasserstoffketten die nitrometrische Reaktion wie ein Verdünnungsmittel lähmen. Trotzdem ist diese Analysenmethode zur vorläufigen Charakterisierung der Fraktionen bequem.

[1]) Bl. [4] **49**, 445, 444 (1931).
[2]) Am. Soc. **57**, 2623 (1935).

39 g Öl wurden mit Eisen und Essigsäure reduziert und lieferten schliesslich 10 g eines Glykolgemisches vom Sdp. $_{11\ mm}$ 80—150°, das mit dem entsprechenden Anteil von Fraktion 7 vereinigt nach nochmaliger Destillation folgendes Bild ergab:

1) Sdp. $_{12\ mm}$ 85—110°, 3,8 g; 2) Sdp. $_{12\ mm}$ 120—140°, 3,7 g;
3) Sdp. $_{12\ mm}$ 140—155°, 2,9 g.

Eine erneute Destillation verengerte die Siedepunktsgrenzen, verringerte aber auch die Mengen der 3 Fraktionen:

A. Sdp. $_{12\ mm}$ 86—88°; Sdp. $_{738\ mm}$ 181—183°; 2,0 g
B. Sdp. $_{12\ mm}$ 124—128°; Sdp. $_{740\ mm}$ 205—210°; 1,7 g
C. Sdp. $_{12\ mm}$ 145—153°; Sdp. $_{740\ mm}$ 247—255°; 0,8 g

*A.* 4,195; 4,880 mg Subst. gaben 8,470; 9,835 mg $CO_2$ und 4,290; 5,010 mg $H_2O$

$C_4H_{10}O_2$ Ber. C 53,29 H 11,19%
Gef. „ 55,06; 54,91 „ 11,44; 11,45%

Die Analyse ergibt, allerdings nicht genau[1]), die Zusammensetzung eines Butan-diols; dass es sich tatsächlich um ein solches handelt, beweist der mit Phenylisocyanat erhaltene Di-carbanilsäure-ester, Smp. 185° nach dem Umkrystallisieren aus Benzol.

3,890; 4,280 mg Subst. gaben 9,475; 10,425 mg $CO_2$ und 2,230; 2,500 mg $H_2O$
6,420; 5,920 mg Subst. gaben 0,5106; 0,4729 cm³ $N_2$ (15°, 700 mm)

$C_{18}H_{20}O_4N_2$ Ber. C 65,82 H 6,14 N 8,54%
Gef. „ 66,43; 66,43 „ 6,41; 6,53 „ 8,68; 8,72%

Der Siedepunkt des Glykols, seine Löslichkeit in Wasser und Äther und der Smp. seines Di-carbanilsäure-esters deuten auf Butan-diol-(2,3) (XII), das nach *Ciamician* und *Silber*[2]) unter gewöhnlichem Druck bei 180—184°, unter 11 mm Druck bei 83° siedet, und dessen inaktiver Di-carbanilsäure-ester nach denselben Autoren bei 175° schmilzt, während das racemische Isomere den Smp. 201 bis 202° aufweist; *Neuberg* und *Kobel*[3]) fanden für die *l*-Form den Smp. 201°. Jeder Zweifel über die Natur unseres Glykols wurde behoben durch die Behandlung mit Bromwasser am Licht (der Quecksilber-Quarzlampe), wobei — ebenfalls nach *Ciamician* und *Silber* — Butan-dion-(2,3) = Diacetyl (XIII) entstand, dessen mit Hydroxylamin-chlorhydrat und Natriumcarbonat erhaltenes Dioxim nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 234,5° schmolz, übereinstimmend mit den Angaben von *R. Fittig*, *C. Daimler* und *H. Keller*[4]); *H. Biltz*[5]) fand für ein sublimiertes Präparat den Smp. 245—246°. Unser Dioxim gab mit Nickeltetramminsalzlösung augenblicklich den scharlachroten inneren Komplex.

[1]) Wegen Beimengung von etwas Octanol.
[2]) B. **44**, 1284 (1911).
[3]) Bioch. Z. **160**, 250 (1925).
[4]) A. **249**, 204 (1888).
[5]) B. **41**, 1882 (1908).

4,565; 4,795 mg Subst. gaben 6,915; 7,300 mg $CO_2$ und 2,780; 2,915 mg $H_2O$
4,370; 4,625 mg Subst. gaben 0,9555; 1,0192 cm³ $N_2$ (15°, 703 mm; 16°, 703 mm)

$C_4H_8O_2N_2$ Ber. C 41,35 H 6,94 N 24,14%
Gef. „ 41,31; 41,62 „ 6,81; 6,80 „ 23,97; 24,08%

XII $CH_3$—CH(OH)—CH(OH)—$CH_3$ XIII $CH_3$—CO—CO—$CH_3$

*B.* Die Elementaranalyse ergab 60.3% C und 11,2% H, was eher für ein Hexan-diol (Ber. 60,96% C, 11,95% H) als für ein Butan-diol (Ber. 53,29% C, 11,19% H) sprechen würde; allein mit Phenyl-isocyanat entstand ein Butan-diol-di-carbanilsäure-ester, vom Smp. 120,5°, aus Benzol.

4,505; 4,165 mg Subst. gaben 10,915; 10,115 mg $CO_2$ und 2,480; 2,275 mg $H_2O$
5,915; 5,515 mg Subst. gaben 0,4777; 0,4483 cm³ $N_2$ (14°, 699 mm; 15°, 700 mm)

$C_{18}H_{20}O_4N_2$ Ber. C 65,82 H 6,14 N 8,54%
Gef. „ 66,08; 66,23 „ 6,16; 6,11 „ 8,83; 8,87%

Der Siedepunkt des Diols und der Schmelzpunkt des Di-carbanilsäure-esters lassen die Wahl zwischen zwei Isomeren: Butan-diol-(1,2) (XIV) siedet nach *A. Kling*[1]) bei 192—194°, und von seinem Di-carbanil-säure-ester geben *Levene* und Mitarbeiter[2]) als Schmelzpunkte an 121—123° für das *l*-Isomere und 125—127° resp. 124—125° für das *d*-Isomere; Butan-diol-(1,3) (XV) siedet nach *A. Wurtz*[3]) bei 207—208° und sein Di-carbanilsäure-ester schmilzt nach *Walpole*[4]) bei 122—123°, während *Levene* und Mitarbeiter[2]) für die optischen Antipoden die Schmelzpunkte 127—128° (*l*) und 122—123° (*d*) angeben.

XIV $CH_3$—$CH_2$—CH(OH)—$CH_2$(OH) XV $CH_3$—CH(OH)—$CH_2$—$CH_2$(OH)

Zur Entscheidung stellten wir das auf Grund der physikalischen Daten eher in Frage kommende Butan-diol-(1,3)[5]) dar und verglichen seinen Di-carbanilsäure-ester, Smp. 121°, mit unserem Präparat: der Mischschmelzpunkt lag bei 120—121°, zeigte also keine Erniedrigung, womit Formel XV (die auf den ersten Blick befremdlich erscheint) bewiesen ist.

*C.* Die Elementaranalyse dieser wegen ihrer kleinen Menge nicht völlig einheitlich zu erhaltenden Fraktion lieferte Zahlen, die zwischen den für ein Butan-diol und den für ein Butan-triol berechneten Werten lagen; ein mit Phenylisocyanat dargestellter Abkömmling vom Smp. 131° liess, obschon einheitlich aussehend, bei der Elementaranalyse auch keine klare Entscheidung fällen, indem die gefundenen Werte sowohl auf einen Butan-triol-di-carbanilsäure-ester als auf einen Butan-triol-tri-carbanilsäure-ester schliessen lassen.

---

[1]) C. r. **140**, 314, 1345 (1905).
[2]) J. Biol. Chem. **74**, 343 (1927); **87**, 375 (1930).
[3]) Bl. [2] **41**, 362 (1884).
[4]) Proc. Roy. Soc. London [B] **83**, 272 (1911).
[5]) In einem Punkt weichen unsere Beobachtungen von den Literaturangaben ab; *Kekulé*, A. **162**, 310 (1872), sagt, das Diol sei in Äther unlöslich, während unser Präparat sowohl als das durch elektrochemische Reduktion von Aldol dargestellte Butan-diol-(1,3) sich allerdings mit Äther nur schwer mischen, aber beim Umrühren glatt auflösen.

5,111; 5,089 mg Subst. gaben 11,985; 11,935 mg $CO_2$ und 2,680; 2,610 mg $H_2O$
5,516; 4,443 mg Subst. gaben 0,405; 0,321 cm³ $N_2$ (26,5° 755 mm; 25°, 755 mm)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{18}H_{20}O_5N_2$ | Ber. C 62,76 | H 5,84 | N 8,14% |
| | Gef. „ 63,95; 63,96 | „ 5,86; 5,94 | „ 8,38; 8,25% |
| $C_{25}H_{25}O_6N_3$ | Ber. „ 64,76 | „ 5,44 | „ 9,07% |

Angesichts des hohen Siedepunktes der Fraktion C halten wir das Vorliegen eines Butan-triols für wahrscheinlich; es würde dem Glycerin entsprechen, das wir bei der Butyrat-Nitrat-Elektrolyse[1]) erhielten.

*4. Überblick über die erhaltenen Verbindungen; Theoretisches.*

Auch am Beispiel der Isovalerianate, wie bei den Butyraten und Propionaten, haben wir gefunden, dass die Elektrolyse bei Gegenwart von Nitraten zur Bildung synthetischer Alkyl-nitrate und Alken-dinitrate führt. Die Ausbeute an Nitraten tritt bei der Isovaleriansäure zurück im Vergleich zur Ausbeute an Stickstoff-freien Körpern, wenn man das Ergebnis den Elektrolysen von Propionat-Nitrat-Gemischen und von Butyrat-Nitrat-Gemischen gegenüberstellt. Eine Zusammenstellung sämtlicher sicher nachgewiesener Produkte gibt Tabelle I, wobei wir die von *J. Petersen* nachgewiesenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe als Zwischenstufen einfügen, da nach allen Beobachtungen der Weg über diese Alkene führt, unabhängig von der gleichzeitig verlaufenden *Kolbe*'schen Synthese.

An Stelle der Alkohole entstehen in Wirklichkeit bei der Elektrolyse Nitrate oder Isovalerianate; die ersteren haben wir nicht als solche gefasst, denn die saubere Trennung der zahlreichen Stoffe durch fraktionierte Destillation erwies sich, wenn man nicht in viel grösserem Maßstab arbeiten wollte, als undurchführbar; wir haben darum die Nitrate durch reduzierende Verseifung in Alkohole und Glykole übergeführt.

Überraschend ist am vorliegenden Beispiel die Beweglichkeit und Wendigkeit der Butene[2]); die Bildung des 2-Butens aus Isovalerianaten bei der Elektrolyse nach *J. Petersen* ohne Nitratzusatz unter Streckung der Kohlenstoffkette ist ein schlagendes Beispiel dafür. Ebenso unerwartet ist die Struktur unseres Octanols, des einzigen durch neue Kohlenstoffbindung entstandenen Stoffes.

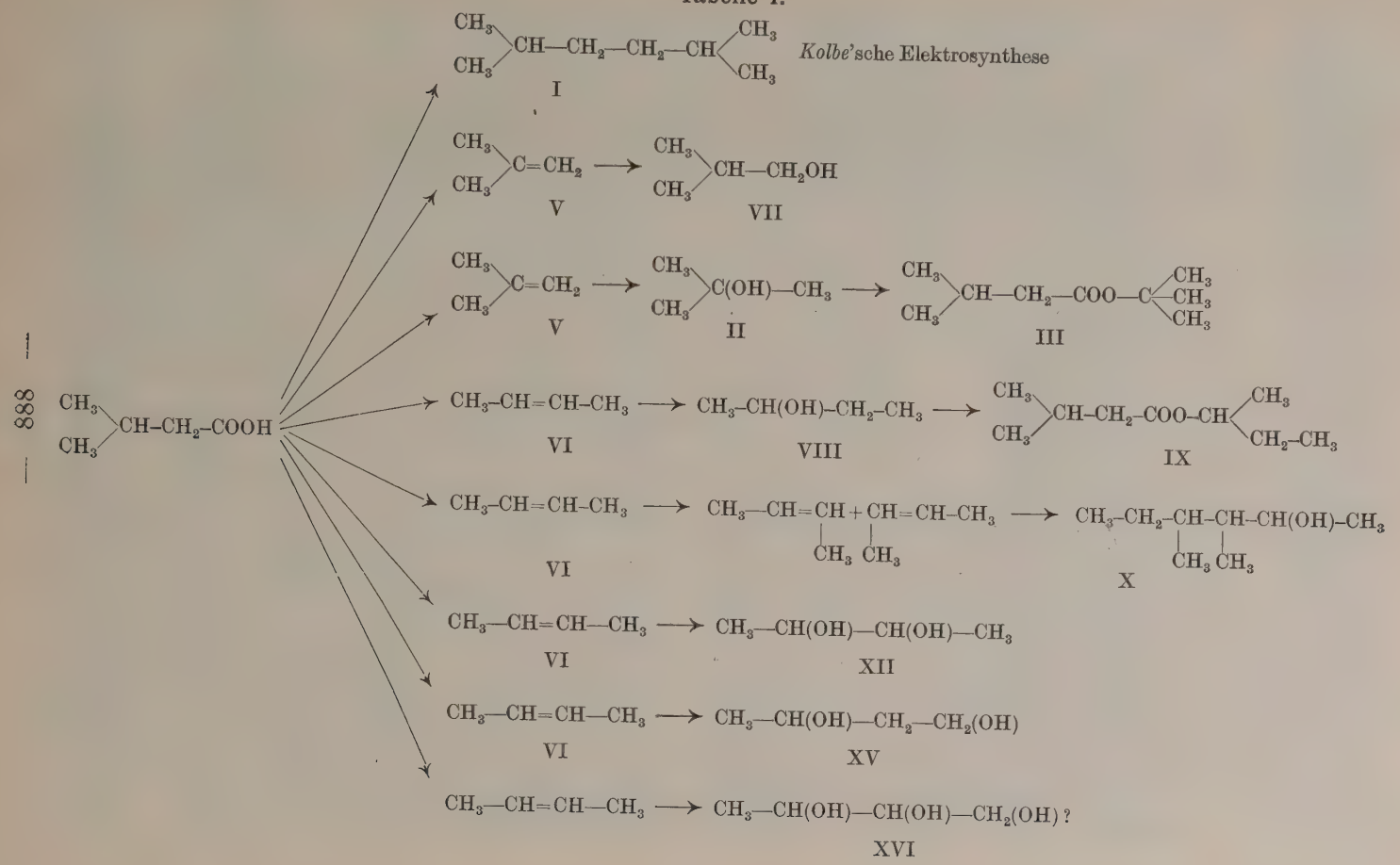
Bei den Glykolen beschränkt sich die Reaktion auf die $C_4$-Reihe; ein $C_8$-Glykol, entsprechend dem Tetramethylen-glykol bei der Propionat-Nitrat-Elektrolyse oder dem Hexen-glykol bei der Butyrat-Nitrat-Elektrolyse, haben wir nicht gefunden.

---

Sieht man sich nach einer Erklärung der Ergebnisse der Mischelektrolysen von fettsauren Salzen mit Nitraten um, so bietet

[1]) *Fr. Fichter* und *F. Metz*, Helv. **18**, 597 (1936).
[2]) Vgl. auch *W. Hückel* und *P. Ackermann*, J. pr. [2] **136**, 23 (1933).

**Tabelle I.**


CH3 CH3 CH–CH2–COOH
CH3 CH3 CH–CH2–CH2–CH CH3 CH3
Kolbe'sche Elektrosynthese
I
CH3 CH3 C=CH2
V
CH3 CH3 CH–CH2OH
VII
CH3 CH3 C(OH)–CH3
II
CH3 CH3 CH–CH2–COO–C CH3 CH3 CH3
III
CH3–CH=CH–CH3
VI
CH3–CH(OH)–CH2–CH3
VIII
CH3 CH3 CH–CH2–COO–CH CH3 CH2–CH3
IX
CH3–CH=CH + CH=CH–CH3
CH3 CH3
CH3–CH2–CH–CH–CH(OH)–CH3
CH3 CH3
X
CH3–CH=CH–CH3
VI
CH3–CH(OH)–CH(OH)–CH3
XII
CH3–CH=CH–CH3
VI
CH3–CH(OH)–CH2–CH2(OH)
XV
CH3–CH=CH–CH3
CH3–CH(OH)–CH(OH)–CH2(OH)?
XVI

sich als mögliche Annahme[1]) die Aktivierung der Alkene bei ihrer Entstehung an der Anode. Wenn diese Annahme zuträfe, so müsste man aber erwarten, dass die aktivierten Alkene auch mit andern Säuren, nicht nur mit Salpetersäure reagieren; wir haben viele Versuche mit Sulfaten, mit Chloriden usw. angestellt, über die gelegentlich berichtet werden soll, aber bis jetzt keine analogen Synthesen erzielen können. Ferner ist zu bedenken, dass rein formelmässig zwar die Bildung eines synthetischen Alkylnitrats aus Alken und Salpetersäure ohne weiteres sich vollziehen kann:

$$2\,C_nH_{2\,n} + HNO_3 = C_{2n}H_{4\,n+1} \cdot NO_3$$

dass aber die Entstehung eines synthetischen Glykol-dinitrats aus Alken und Salpetersäure die Mithilfe eines Oxydationsmittels voraussetzt:

$$2\,C_nH_{2\,n} + 2\,HNO_3 + O = C_{2n}H_{4\,n}(NO_3)_2 + H_2O$$

Ist dafür die Anode verantwortlich? Dann müssten auf demselben Weg auch synthetische Glykol-sulfate darstellbar sein, was uns bisher nicht gelingen wollte.

Zugunsten der Hypothese von der Aktivierung der Alkene können wir allerdings anführen, dass unsere bisherigen Versuche der chemischen Nachahmung mit Di-acyl-peroxyd und Salpetersäure[2]) oder mit Propionaten und Persalpetersäure[3]) keine synthetischen Glykol-dinitrate ergeben haben.

Ein schon bei anderer Gelegenheit geäusserter und durch zahlreiche Beispiele belegter Gedanke[4]), dass an der Anode sich Reaktionen rasch vollziehen, die sonst nur im wasserfreien Medium, bei höherer Temperatur und langsam verlaufen, ist vielleicht auch für die Mischelektrolysen mit Nitraten anwendbar; die Synthese des Octanols (X) und ihr Parallelismus mit der Synthese des 3,4-Dimethyl-hexen-(2) (Xa)[5]) stützt diese Anschauung, der allerdings eine innerliche Verwandtschaft mit der Hypothese von der Aktivierung nicht abzusprechen ist.

---

[1]) Diskussionsbemerkung von Prof. Dr. *T. Reichstein* beim Vortrag von *F. Metz* in Lausanne, vor der Schweiz. chem. Gesellschaft am 29. II. 1936.

[2]) *Fr. Fichter* und *Hans Buess*, Helv. **18**, 549 (1935).

[3]) Unveröffentlichte Versuche von *P. Sutter*.

[4]) Helv. **13**, 89 (1930).

[5]) Durch langes Erhitzen von Buten-(2) mit 75-proz. Schwefelsäure auf 80°.

## Curriculum vitae.

Ich, *Fritz Metz* von Basel, wurde als Sohn des Ludwig Metz, Fabrikportier, und seiner Gattin Berta, geb. Läuger, am 5. Februar 1912 in Basel geboren. Ich absolvierte hier die Primarschule, das Untere Gymnasium und die erste Klasse der Oberen Realschule. Im April 1927 trat ich in die Chemische Fabrik J. R. Geigy A.G. ein, wo ich 3 Jahre im analytischen Labor als Laborant tätig war. Nebenher besuchte ich vom Oktober 1927 bis März 1930 den Abendkurs des Instituts Minerva und erwarb im April 1930 das Maturitätszeugnis. Darauf begann ich meine Chemiestudien an der Anstalt für Anorganische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter und bestand Ende Juni 1932 das Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie. Vom Wintersemester 1932/33 bis Ende Wintersemester 1933/34 arbeitete ich auf dem Gebiet der organischen Chemie bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe und legte im Februar 1934 das Vorexamen in organischer Chemie ab. Anschliessend begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter die vorliegende Arbeit, die im März 1936 in seinem Privatlaboratorium ihren Abschluss fand.

Im Wintersemester 1931/32 und im Sommersemester 1932 war ich Assistent in den Vorlesungen über anorganische Experimentalchemie, analytische Chemie und Chemie der seltenen Elemente. Seit dem 1. April 1935 bin ich Unterrichtsassistent der Anstalt für Anorganische Chemie, nachdem ich schon in den beiden vorhergehenden Semestern als Hilfsassistent tätig war.

Meine Teilexamina in Botanik (Mai 1933), in Experimentalphysik (November 1934) und in physikalischer Chemie (April 1935) bestand ich bei den Herren Professoren G. Senn, A. Hagenbach und A. L. Bernoulli.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, P. Buchner, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, H. O. L. Fischer, H. Geiger, A. Hagenbach, P. Ruggli, H. Rupe, G. Senn, W. Vischer und M. Wehrli.

Allen diesen Herren danke ich bestens für ihre Bemühungen. Ganz besonders aber möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen, sowie für sein mir bewiesenes Wohlwollen und Vertrauen meinen herzlichsten Dank aussprechen.